

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-029349

(43)Date of publication of application : 31.01.1989

(51)Int.Cl.

C07C119/048

C08G 18/77

C09J 3/16

(21)Application number : 63-167863

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 07.07.1988

(72)Inventor : SANDERS JOSEF  
HOMBACH RUDOLF  
HERUMUUTO RAIFU  
DIETERICH DIETER  
DOLLHAUSEN MANFRED

(30)Priority

Priority number : 87 3722499

Priority date : 08.07.1987

Priority country : DE

## (54) AROMATIC POLYISOCYANATE, ITS PREPARATION AND ITS USE AS COMPONENT FOR ADHESIVE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound containing isocyanatophenoxy group of formula I (R<sub>1</sub> is a residue of a n-valent polyhydroxyl compound having a molecular weight of 92-6000; R<sub>2</sub> is methyl or H; (n) is 3-8).

USE: The component having good coloring and excellent adhesive properties, is used as a hardener in the preparation of adhesives with heat resistance and increase the adhesion and compatibility with adhesives containing natural rubbers or polychloroprenes as base material and solvents.

PROCESS: The compound of formula I is obtained by allowing n-valent hydroxy- compound corresponding to formula R<sub>1</sub>(OH)<sub>n</sub> to react with compound of formula II preferably in a solvent (e.g. dimethylformamide) in the presence of alkali (e.g. NaOH), optionally in the presence of phase transfer catalyst (e.g. quat. ammonium salt) to obtain the compound of formula III, then hydrogenating the compound thus obtained by a known method, and further allowing to react with phosgene or nickel carbonyl or carbon monoxide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-29349

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)1月31日  
 C 07 C 119/048 C-7327-4H  
 C 08 G 18/77 NFJ 7602-4J  
 C 09 J 3/16 JFF 6681-4J 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリイソシアネート、それらの調製及び接着剤の成分としての使用

⑯ 特 願 昭63-167863

⑰ 出 願 昭63(1988)7月7日

優先権主張 ⑱ 1987年7月8日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 37 22 499.9

㉑ 発 明 者 ヨゼフ・サンデルス ドイツ連邦共和国デー・5000 ケルン 80、ヴォルフスカウル 6

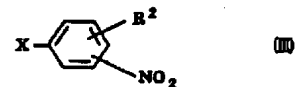
㉒ 発 明 者 ルドルフ・ホムバツハ ドイツ連邦共和国デー・5090 レーヴアークーゼン、ヨハン・ヤンセン・シュトラッセ 24

㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーヴアークーゼン・バイエルヴェルク(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂  
 最終頁に続く

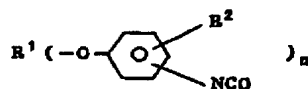
明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリイソシアネート、それらの調製及び接着剤の成分としての使用

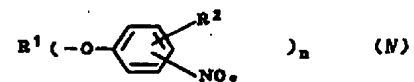


2. 特許請求の範囲

(I) 式



に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下で反応させて



〔式中、

R<sup>1</sup>は約92～6000の分子量を有するn価のポリヒドロキシル化合物からのヒドロキシル基の除去によつて得られる残基を表し、

R<sup>2</sup>はメチル基又は水素を表し、そして

nは3～8の整数を表す〕を有するイソシアナトフエノキシ基を含有する化合物。

(2) 第1項記載の化合物の調製方法であつて、

a) R<sup>1</sup>(OH)<sub>n</sub> (II)

に相当するn価のヒドロキシル化合物と、

〔これらの式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びnは第1項における場合と同じ意味を有し、そしてXはハロゲンを表す〕に相当する、対応するニトロフエノキシ付加物を生成する工程と、

b) 前記ニトロフエノキシ付加物を対応するアミノフエノキシ付加物へと水素化する工程と、

c) 前記アミノフエノキシ付加物を、それをホスゲン又はニツケルカルボニル又は一酸化炭素と反応させることによつて前記化合物Iを生ずるようにな化させる工程と、

からなる方法。

(3) ポリイソシアネートと結合剤との組合せによる接着剤の調製方法において、改良がポリイソシアネートとして第1項記載の化合物を使用することからなる方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は3個以上のイソシアナトフェノキシ基を含有する新規な化合物、それらの調製方法及び接着剤調製の硬化剤成分としてのそれらの使用に関する。

#### 〔従来の技術〕

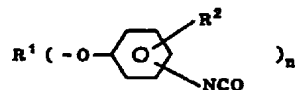
1分子当り3個以上のイソシアネート基を含有する多数の芳香族ポリイソシアネートが知られている。そのようなポリイソシアネートは接着剤調製の出発原料として潜在的に通じているということも知られている。技術的に重要な位置を占める、この種の化合物の代表的なものは、例えば、G. エルテル (Oertel) によつて公にされた、合成材料ハンドブック (Kunststoff Handbuch)、第7巻:

ているより高度な基準を考慮して、より一層の改良が望ましい。

従つて、そのような改良された性質を有する新規なポリイソシアネートを提供することが本発明の目的である。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、式



〔式中、

$R^1$  は約92~6000の分子量を有するn個のポリヒドロキシル化合物の残基を表し、

$R^2$  は水素又はメチル基を表し、そして

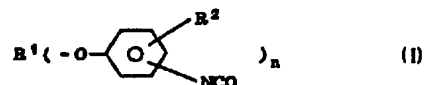
nは接着剤の調製時に化合物が硬化剤として通じていると見出だされたところの3以上の整数を表す〕に相当する、イソシアナトフェノキシ基を含有する新規な化合物に関する。

本発明は一般式(I)

ポリウレタン、第2版、ヘンザー出版社 (Hanser Verlag)、ミュンヘン、1983年、第15~15頁及び第581~596頁に記載されている。そのようなポリイソシアネートの代表的な例は次のようなものである。トリス-(4-イソシアナトフェニル)-メタン、ポリマー-ジイソシアナトジフェニルメタン、チオホ酸トリス-(p-イソシアナトフェニルエステル)、トリメチロールプロパンと2,4-ジイソシアナトトルエンとの付加物等。チオホ酸トリス-(p-イソシアナトフェニル)-エステルは、実質的に無色であるということだけでなく、種々のタイプのゴムへのその良好な接着性によつて特に際立っており、それ故、影響を受けやすい、淡色の材料用の接着剤として広く使用されている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

公知のポリイソシアネートは接着性において高いレベルの品質に到達しているが、特に耐熱性、並びに天然ゴム及びポリクロロプレンを基材とする溶剤含有接着剤との互換性に関する、要求され



〔式中、

$R^1$  は92~6000、好ましくは92~400の分子量範囲内のn個のポリヒドロキシル化合物からのヒドロキシ基の除去によつて得られるn個の残基を表し、

$R^2$  は水素又はメチル基、好ましくは水素であり、そして

nは3以上、好ましくは3~8、最も好ましくは3~6の整数を表す〕に相当する新規な芳香族ポリイソシアネートに関する。

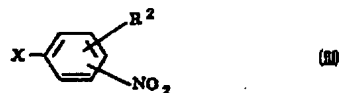
この化合物は良好な色質と共に優れた接着性を有しており、得られた接着剤の耐熱性において、並びに天然ゴム及びポリクロロプレンを基材とする溶剤含有接着剤との接着及び互換性を促進することにおいて、上記のチオホ酸トリス-(p-イソシアナトフェニル)エステルよりも優れている。

本発明は上記の式(I)の化合物の調製方法にも関しており、該方法は

a) 式(II)



に相当するポリヒドロキシル化合物と、式(III)

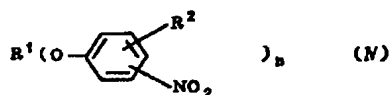


〔式中、

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $n$  は上記の意味を有し、

$X$  はハロゲン、例えば弗素、好ましくは塩素を表し、そして

ハロゲン原子及びニトロ基は好適に互いにオルト位置又はパラ位置にある〕に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下で反応させて式(IV)



又はピロガロール、フロログルシノール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼンもしくは、好ましくは、D(-)-ソルビトール、D(-)-マンニトール、出1,2,6-ヘキサントリオール、ヘキサントリオール(商業用の異性混合物)、1,1,1-トリメチロールエタンから1,1,1-トリメチロールオクタデカンまでの系列、グリセロール、ジペンタエリトリール並びに、最も好ましくは、1,1,1-トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールである。アルコール性出発原料は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、エピクロロヒドリンのようなエポキシ化合物又はテトラヒドロフランもしくはテトラヒドロピランのような環状エーテルが上記のポリヒドロキシル化合物に付加した生成物であつても良く、該生成物は例えば  $BF_3$  の存在下での酸触媒、又は塩基触媒の助けの下に公知の方法によつて調製され得る。これらのエポキシ化合物は、上記のポリヒドロキシル化合物に、純粋な形で、あるいは混合物として、あるいは連続的に、加えられ得

る。例えば、対応するニトロフェノキシ付加物を生成する工程と、

b) 公知の方法で該ニトロフェノキシ付加物を水素化して対応するアミノフェノキシ付加物を生成する工程と、

c) 公知の反応、好ましくはホスゲン化によつて該アミノフェノキシ付加物を式(I)の化合物に転化させる工程と、からなつている。

最後に、本発明は、特に接着剤調製用の硬化剤成分としての、新規なイソシアネートの使用にも関している。

式(II)の好適な多価ヒドロキシル化合物は、3以上の原子価を有する二核又は多核のフェノール、好ましくは3個以上のヒドロキシル基を有する芳香脂肪族アルコール、最も好ましくは3個以上のヒドロキシル基を有する脂肪族アルコールを含む。式(III)の多価ヒドロキシル化合物は、例えば、ホルムアルデヒドとフェノール、ヒドロキノン、ピロカタコールもしくはレソルシノールとの縮合物、

る。例えばペンタエリトリールモノ脂肪酸エステルのような部分的にエステル化した多価のポリヒドロキシル化合物を使用するのも好都合である。場合によつては、上記のポリヒドロキシル化合物の混合物を使用するのも好都合であろう。

式(III)の範囲内の好適な化合物の例は次のようなものである。2-ニトロクロロベンゼン、2-ニトロフルオロベンゼン、4-ニトロクロロベンゼン、4-ニトロフルオロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-3-クロロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-3-フルオロベンゼン、1-メチル-4-ニトロ-5-クロロベンゼン、1-メチル-4-ニトロ-5-フルオロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-6-クロロベンゼン及び1-メチル-2-ニトロ-6-フルオロベンゼン。2-ニトロクロロベンゼン及び4-ニトロクロロベンゼンが式(III)の範囲内の特に好適な出発原料である。

ポリヒドロキシル化合物(II)とハロゲン化ニトロベンゼン(III)との反応に使用されるアルカリ性化合物は、例えば、金属水素化合物又は金属アルコキシド

又は、好ましくは、金属水酸化物である。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが特に好適である。

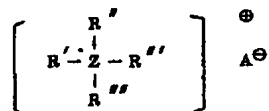
本発明による方法の工程 a) を実施するため、出発原料 (Ⅳ) は、成分 (Ⅲ) の量を基準にして、化学量論量又は過剰量もしくは過少量のいずれかで使用され得る。成分 (Ⅲ) は、成分 (Ⅳ) におけるヒドロキシ基の各 1 モルに対し 1 ～ 1.5 モルの量で好適に使用される。

反応で放出されるハロゲン化水素は、既に述べたような、金属水素化物、金属酸化物又は金属水酸化物の添加によつて固定される。これらは、放出される塩化水素を中和するのに十分な量で使用される。それらは、ヒドロキシ基 1 モル当り 1 ～ 3 モル当量の塩基をもたらし量で好適に使用される。

本発明方法の工程 a) は、溶剤が無くても実施され得るが、有機溶剤及び任意に相移動触媒の存在の下に有利に実施され得る。反応体は、均質相又は二相で、溶解した状態、乳化した状態又は懸濁した状態で存在し得る。

実際上は、このことは、溶剤が、成分 (Ⅲ) 及び (Ⅳ) の混合物 100 重量部当り、50 ～ 1000 重量部、好ましくは 100 ～ 500 重量部の量で通常は使用されるということを示唆する。

場合によつては、相移動触媒の存在の下で反応を行わせるのが有利であり得る。そのような触媒は、例えば、E.V. 及び S.S. デームロー (Dehmle) の相移動触媒作用 (Phase Transfer Catalysis)、第 2 版、フエアラーク・ヘミー (Verlag Chemie) 1983 年に記載されている。次式に相当する第四アンモニウム塩及び第四ホスホニウム塩が適切な触媒である。



上式において、

Z は酸素又は硫を供し、そして

R', R'', R''' 及び R''' は 1 ～ 8 個の炭素原子を有する、同じか又は異なるアルキル基であるが、こ

適切な有機溶剤の例は次のようなものである。ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、第三ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、フルフロール、塩化メチレン、クロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ニトロメタン又はニトロプロパン。ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチレンジメチルアミド等のような極性中性溶剤も好適である。ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及び N-メチルピロリドンが特に好適である。上記の溶剤のいずれの混合物も、勿論、使用され得る。

溶剤の量は、通常、出発原料 (Ⅲ) 及び (Ⅳ) の透明な溶液を生成するのに十分であるように計算される。

これらの基の内の 1 個は 7 ～ 15 個の炭素原子を有する芳香脂防族基であつても良く、そして 4 個の基の炭素原子の和は好適に 12 ～ 31 である。

適切な触媒の代表例は次のようなものである。N-ベンジル-N,N,N-トリエチルアンモニウムクロリド又は N-ベンジル-N,N,N-トリエチルアンモニウムブロミド、N-ベンジル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロリド又は N-ベンジル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムブロミド、N-ベンジル-N,N-トリ-n-オクチルアンモニウムクロリド又は N-ベンジル-N,N-トリ-n-オクチルアンモニウムブロミド、及びこれらのアンモニウム塩に対応するホスホニウム塩。

本発明方法においては、例として上述した第四アンモニウム塩及び第四ホスホニウム塩は、無溶剤又は水溶液 (例えば 30 ～ 60 重量部の固形分を有する) の形で、そして好ましくはヒドロキシ基のモル量を基準にして 1 ～ 10 モルの量で好適に加えられる。本発明による好適な極性中性

溶剤、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン又はジメチルスルホキシドが使用されると、相移動触媒の添加を省略することによる不都合が無くなる。

本発明方法の工程a)は、通常、10~100℃、好ましくは20~60℃において、過剰圧力又は減圧又は好ましくは加圧無しで、連続的あるいは不連続的に実施される。停留時間は、通常、0.5~24時間、好ましくは0.5~8時間である。工程a)は、例えば、選択された溶剤中の出発原料及び任意に相移動触媒を反応器内に導入し、次いで塩基を、溶液又は懸濁液の形で、好ましくは非常に微細に粉碎された固体の形で、攪拌しつつ、不連続又は連続的に、そして任意に冷却しつつ加えることによつて実施される。次に、IRスペクトルが最初に存在したヒドロキシル基の完全な転化を示すまで及び／又は出発原料(圖)が薄層クロマトグラフィもしくはガスクロマトグラフィによつて検出されなくなるまで、攪拌が室温又は任意に高温で続けられる。ニトロフェノキシ化合物の仕上

げは公知の方法によつて行われる。ニトロフェノキシ化合物は、多くの場合、使用されている溶剤に溶解し難く、このため、反応混合物が室温まで冷却されるとニトロフェノキシ化合物の大部分は沈殿し、簡単なろ過によつて分離され得る。他の仕上り方法は、反応混合物を水中で攪拌し、沈殿した反応生成物を常法によるろ過によつて分離する方法である。しかしながら、もし反応生成物が油状であるならば、公知の常法による抽出によつてそれらを仕上げるのが賢明であり、その場合、水と混合される反応混合物に使用される抽出剤は、例えば、トルエン、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン等である。

工程a)で得られた反応混合物は又、分離のための中間工程を置くことなく、任意に過剰のアルカリ金属水酸化物による中和の後に、工程b)に直接的に移され得る。

ニトロフェノキシ末端基を含む、本発明方法の工程a)で得られた化合物は、工程b)において、公

知の方法による還元によつて対応するポリアミンに転化され、該方法は例えばラニーニッケル又は木炭上のパラジウムで触媒的に活性化される発生期の水素又は水素を使用する。水素化は不活性溶剤の存在又は不在下で、20~120℃において、20~80バールの圧力の下に実施され得る。例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、トルエン、DMF等が適切な溶剤であり、DMF及びメタノールが好適である。結果として生ずるポリアミンは、溶剤の蒸留除去から蒸留残留物として得られ、殆どの場合、追加の精製を行うことなく、任意に適切な有機溶剤での洗浄後に、更に処理される。

次に、工程b)で得られたポリアミンは、工程a)におけるホスゲンとの反応によつて、対応するポリイソシアネートに転化される。遊離アミン、及びそれらの塩化水素又は二酸化炭素との付加物の両方がこの反応に使用され得る。ホスゲン化は、通常、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン、遊離アミンの構造に依存する、通常は遊離アミン用の

分散助剤又は分散溶剤である反応媒、及びイソシアネート用の溶剤の中で行われる。ホスゲン化は他の公知の方法によつても行われ得、該公知の方法として、例えば、DE-A第3442689号に、リービックス・アンターレン・アル・ヘミー(Liebigs Annalen der Chemie)、第562巻、1949年、第75~109頁に、ウルマンズ・エンサイクロペディー・アル・テヒニシエン・ヘミー(Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie)、第14巻、第4版、1977年、第350~354頁に、あるいはホウベン・グアイル(Houben-Weyl)、メトーデン・アル・オルガニシエン・ヘミー(Methoden der organischen Chemie)、第4巻、第4版、1983年第741~753頁に記載されているようなものが挙げられる。

本発明のイソシアネートは又、例えば、上記の最後に挙げた引用文献の第761頁に記載されている、以下に述べるようなホスゲンを使用しない方法によつても調製され得る。アミンは、例えば、貴金属触媒の存在下でのニッケルカルボニル又は

一酸化炭素との反応によつてイソシアネートに転化させられ得る。ニトロ化合物は、例えば、貴金属又は貴金属錯化合物の存在下での一酸化炭素との反応によつてイソシアネートに転化させられ得る。

反応混合物の仕上げから得られる三官能価又はより高い官能価の芳香族イソシアネートは、一般的に粘稠な油又は低融点の固体であり、そしてゴム、金属、ガラス等のような材料への優れた接着性とそれらが比較的の固有色を持つていないということとによつて際立つている。従つて、既に述べたように、それらは接着剤の調製に特に適している。この目的のため、新規なポリイソシアネートはこの目的に使用される公知の反応体と反応させられる。接着剤の調製に適切な出発成分は、例えば、G.エルテル(Gertel)によつて公にされた、合成材料ハンドブック(Kunststoff Handbuch)、第7巻：ポリウレタン、第2版、ハンザー出版社(Hanser Verlag)、ミュンヘン、1983年、第581～596頁に、あるいはウルマン・エン

テクロペデー・アル・テヒニシエン・ヘミー(Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie)、第14巻、第4版、フエアラーク・ヘミー(Verlag Chemie)、グアインハイム、1977年、第227～268頁に述べられている。これらの文献は又、接着剤の調製及び応用に任意に使用される助剤及び添加剤についても述べている。

接着剤の調製において、本発明の新規なポリイソシアネートは、この目的のために一般的に使用される結合剤と組み合わせられる。そのような結合剤の例は次のようなものである。

1. 接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されている天然ゴムタイプ、

2. 接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されている合成ゴムタイプ、例えば、ブタジエンのようなジエンの重合体、又はスチレン、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルのような単純なオレフィンの不飽和化合物を有するブタジエンのようなジエンの共重合体、及び例えば上記のタイプの他のオレフィンの不飽和単量体

を、特に約36重量%の塩素含有率で有する2-クロロ-ブタジエン-(1,3)の重合体もしくは共重合体、あるいは

3. 30000～400000、好ましくは50000～200000の分子量(ゲルクロマトグラフィーによつて測定された)を通常有する、接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されるヒドロキシル含有ポリウレタンであつて、特にヒドロキシル末端基を有する直鎖の又は実質的に直鎖のポリウレタンであり、(I)アジピン酸もしくはフタル酸のような脂肪族もしくは芳香族のジカルボン酸とエチレングリコール、テトラメチレングリコール及び/又はヘキサメチレングリコールのようなアルカンジオールとから、又はポリラクトン、特にポリ-ε-カプロラクトンから得られる、1250～4000、好ましくは2000～4000の算術的に計算された分子量範囲内のジヒドロキシポリエステル、並びに(II)芳香族又は脂肪族のジイソシアネート、特に2,4-ジイソシアネート及びそれと2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナ

トジフェニルメタン又はヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物であつて、任意に(III)62～200の分子量範囲内にある鎖長延長剤としてのグリコール、例えばテトラメチレングリコール又はヘキサメチレングリコールを0.9:1～0.999:1のモルNCO/OH当量比で添加されているもの、から得られるポリウレタン。

特に好適な接着剤は、上に例示した2-クロロブタジエン-(1,3)(ポリクロロブレン)及び後述に述べた、ヒドロキシル基を有するポリウレタンを含む。

上記の結合剤及び接着剤原料は、例として既に述べたタイプの溶剤又は溶剤混合物での10～30重量%溶液として好適に使用される。

ポリイソシアネート混合物は、これらの溶液中に、上記の結合剤を基準にして2～5重量%の量で加えられる。接着剤の溶液とポリイソシアネートとの急速且つ均一な混合のため、上記の溶剤での10～50重量%溶液としてのポリイソシアネート混合物を結合剤溶液に加えることは、しば



しば好都合である。

接着剤は、それらの接着技術的な性質を変えるべく、他の添加剤と混合されても良い。これらの添加剤は、例えば、天然樹脂又はロジンエステルのような変性樹脂又はフタル酸樹脂のような合成樹脂を含み、あるいは、特にヒドロキシ基を有するポリウレタンを基材とする接着剤の場合、それらは又、塩化ゴムのような重合体又は可溶性重合体又はビニルアセタートの共重合体又は他のビニル化合物からなる。これらの添加剤、特に例として挙げた樹脂は、通常、例外的に長持ちする圧着を得る目的で、即ち接合強度を増大させるために加えられる。

ポリイソシアネート混合物を含有する接着剤溶液は、いずれかの材料の同じ材料又は異なる材料への接着、例えば皮、布、プラスチック、木又は紙の接着、好適にゴム又は軟質PVCの接着に適している。

更に、カルボジイミド化、ウレツトジオン化、イソシアヌレート生成、アミド生成等のようなイ

ソシアネートの他の公知の反応用と同様、ポリウレタン又はポリウレタンウレアの調製用の成分の一つとしてポリイソシアネートは使用又は添加され得る。

本発明方法の工程b)において中間生成物として得られるポリアミンは、ジイソシアネート用の出発原料として適しているだけでなく、プラスチックの先駆物質、例えばポリウレタンエラストマーの調製に使用されるイソシアネート初期重合体又はエポキシ樹脂に使用される優れた硬化剤又は鎖長延長剤としても適しているということが留意されるべきである。そのような応用にこれまで使われて来たポリアミンの代りに、上記のポリアミンがこれらの目的に使用され得る。

本発明は下記の例によつて更に説明されるが、それらによつて限定されるものではない。そして、下記の例においては、特に断らない限り、すべての部及び百分率は重量でのものである。使用される粉末状の水酸化ナトリウムの平均粉末度は6~9  $\mu\text{m}$ である。

#### 〔実施例〕

##### 例 1

##### a) ニトロフェニル化

180g(4.5モル)の粉末水酸化ナトリウムが1リットルのジメチルスルホキシド(DMSO)中の、92g(1モル)のグリセロール及び519.8g(3.3モル)の4-ニトロクロロベンゼンの溶液に、50℃で強く撹拌しつつ、2時間掛けて少しずつ加えられ、次いで撹拌が更に4時間この温度で続けられる。室温まで冷却した後、沈殿した生成物は、吸引ろ過され、水で洗浄され、エチルアセタートで再び洗浄され、次いで真空中100℃で乾燥される。

収量：319g(理論の70%)

Mp.: 208~209℃(僅かに黄色の粉末)

##### b) 水素化

1215g(2.67モル)の例1a)によるニトロフェノキシ付加物が、125gのラニーニッケルの存在下で、5リットルのメタノール中において、70℃及び50バールで水素化される。水素の消

耗が完了すると、触媒はろ過除去され、そして溶剤は真空下で除去される。

収量：955g(理論の98%)

暗色の油(GC:96%)

##### c) ホスゲン化

約300gのホスゲンが、2.2リットルのクロロベンゼン中の、156g(0.41モル)の例1b)のアミノフェノキシ付加物の乳濁液に撹拌しつつ10℃で急速に加えられる。次に、混合物は5時間に亘つてホスゲンを徐々に導入(40~50g/時間)されつつ加熱還流され、次いで更に1時間還流下で沸騰させられ、殆ど透明な溶液が得られる。過剰なホスゲンは窒素で吹き出され、不溶分はろ過除去される。溶剤が除去された後、褐色の、粘稠な粗製生成物が得られ、該粗製生成物は粒度が0.063~0.2mmの中性シリカゲルでの処理によつて殆ど完全に脱色され得る。

収量：151g(理論の83%)(淡黄色の粘稠な油)

NCO含有率：計算：28.4%、実測：27.8%

## 例 2

## a) ニトロフェニル化

180g(4.5モル)の粉末水酸化ナトリウムが、1.4リットルのジメチルスルホキシド中の、120g(1モル)の1,1,1-トリメチロールエタン及び519.8g(3.3モル)の4-ニトロクロロベンゼンの溶液に、水での冷却によつて反応温度を40~50℃に維持しながら攪拌しつつ、2時間掛けて少しずつ加えられる。すべての水酸化ナトリウムが加えられた後、攪拌は更に4時間強固で続けられ、以下、例1a)に記載されているようにして生成物が得られる。

収量：397g(理論の82%)

Mp. : 189~191℃(殆ど無色の粉末)

## b) 水素化

380g(0.79モル)の例2a)のニトロフェノキシ付加物が、40gのラニ-ニッケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中において、例1b)のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量：263g(理論の85%)

Mp. : 172~174℃(殆ど無色の粉末)

同様の反応が溶剤としてDMSOの代りに1.5リットルのジメチルホルムアミド(DMF)を用いて行われる場合、得られる収量は393g(理論の79%)である。

## b) 水素化

400g(0.8モル)の例3a)のニトロフェノキシ付加物が、45gのラニ-ニッケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中において、例1b)のそれと同様の反応によつて水素化される。得られる粗製生成物は冷たいトルエンで洗浄される。

収量：306g(理論の94%)

Mp. : 117~118℃(淡灰色の粉末)

## c) ホスゲン化

150g(0.37モル)の例3b)のアミノフェノキシ付加物が、2.2リットルのクロロベンゼン中において、例3c)のそれと同様の反応によつてホスゲン化される。

収量：160g(理論の89%) (淡黄色の粘稠な油)

Mp. : 137~139℃(殆ど無色の粉末)

## c) ホスゲン化

約300gのホスゲンが、2.2リットルのクロロベンゼン中の150g(0.38モル)の例2b)のアミノフェノキシ付加物の乳濁液に攪拌しつつ-10℃で急速に加えられる。以下、例1c)に記載されているようにしてホスゲン化が完了させられる。

収量：156g(理論の87%) (淡黄色の粘稠な油)

NCO含有量：計算：26.8%、実測：26.2%

## 例 3

## a) ニトロフェニル化

134g(1モル)の1,1,1-トリメチロールプロパン、519.8g(3.3モル)の4-ニトロクロロベンゼン及び180g(4.5モル)の粉末水酸化ナトリウムが、1.4リットルのDMSO中において、例1a)に記載されているようにして一緒に反応させられる。

収量：457g(理論の92%)

NCO含有率：計算：26%、実測：25.3%

## 例 4

## a) ニトロフェニル化

136g(1モル)のペンタエリトリール、693g(4.4モル)の4-ニトロクロロベンゼン及び240g(6モル)の粉末水酸化ナトリウムが、1.8リットルのDMSO中において、例2a)のそれと同様の方法によつて反応させられる。

収量：595g(理論の96%)

Mp. : 285~286℃(淡黄色の粉末)

同様の反応が溶剤としてDMSOの代りに2リットルのN-メチルピロリドンを用いて行われる場合、得られる収量は521g(理論の84%)である。

## b) 水素化

400g(0.65モル)の例4a)のニトロフェノキシ付加物が、60gのラニ-ニッケルの存在下で、1.8リットルのDMF中において、例1b)のそれと同様の方法によつて水素化される。粗製生成物が冷たいトルエンで洗浄される。

収量：299g(理論の92%)

Mp.: 210~211℃ (淡灰色の粉末)

c) ホスゲン化

150g (0.3モル) の例4b) によるアミノフェノキシ付加物が、22リットルのクロロベンゼン中において、例2c) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 174g (理論の96%) (淡黄色の粘稠な油)

NCO 含有率: 計算: 27.8%, 実測: 27.3%

例 5

a) ニトロフェニル化

136g (1モル) のペンタエリトリール、693g (44モル) の2-エトロクロロベンゼン及び240g (6モル) の粉末水酸化ナトリウムが、23リットルのDMSO中において、例2a) のそれと同様の方法によつて一緒に反応させられる。

収量: 492g (理論の79%)

Mp.: 214~217℃ (殆ど無色の粉末)

b) 水素化

480g (0.77モル) の例5a) によるニトロ

反応させられる。

収量: 352g (理論の71%)

Mp.: 115~116℃ (黄色の粉末)

b) 水素化

400g (0.8モル) の例6a) によるニトロフェノキシ付加物が、50g のラニーニッケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中において、例1b) のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量: 290g (理論の89%)

暗色の粘稠な油

c) ホスゲン化

150g (0.37モル) の例6b) によるアミノフェノキシ付加物が、22リットルのクロロベンゼン中において、例1c) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 154g (86%)

(淡褐色の粘稠な油)

NCO 含有率: 計算: 26%, 実測: 25.4%

実験の応用例

ポリウレタン接着剤が下記のようにして調製さ

フェノキシ付加物が、50g のラニーニッケルの存在下で、1.6リットルのDMF中において、例1b) のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量: 348g (理論の90%)

Mp.: 138~139℃ (殆ど無色の粉末)

c) ホスゲン化

150g (0.3モル) の例5b) によるアミノフェノキシ付加物が、22リットルのクロロベンゼン中において、例2c) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 158g (理論の87%)

Mp.: 177~178℃ (無色の結晶)

NCO 含有率: 計算: 27.8%, 実測: 27.4%

例 6

a) ニトロフェニル化

134g (1モル) の出-1,2,6-ヘキサントリオール、519.8g (3.3モル) の4-エトロクロロベンゼン及び180g (4.5モル) の粉末水酸化ナトリウムが、22リットルのDMSO中において、例2a) のそれと同様の方法によつて一緒に

れた。

ヒドロキシル基を含み且つ約10000の分子量(ゲルクロマトグラフィによつて測定された)を有する、実質的に直鎖のポリウレタンが、2,4-エトリンジイソシアネートと、アジピン酸及びエチレングリコールのヒドロキシル含有ポリエステルとから調製され、そして20℃で2Pa.sの粘度を有する略20%の溶液を生成すべく、メチルエチルケトンに溶解させられた。このポリウレタン溶液の100部が、下記のポリイソシアネート溶液の内の一つの5部と完全に混合された。

例3c) 及び4c) のポリイソシアネートが、54%のイソシアネート含有率を有する溶液を生成すべく、エチルアセテートに溶解させられた。比較例として、例えばDE-P8 第1/26379号の例2に開示されている、54%のイソシアネート含有率を有する、チオ尿素-トリス-(p-イソシアナト)-フェニルエステルの略20%の塩化メチレン溶液が使用された。このようにして調製された接着剤は、以下、例3c、例4c、及び比較例とし

て扱われる。

#### 試験材料

接着材は、下記の試験材料について、DIN 53273に従って試験された。

試験材料A：シヨア-A硬度90を有するスチレン-ブタジエンゴムの靴底材料。

試験材料B：可塑剤としてのジオクチルフタレートを含むPVC。

#### 接 着

試験試料は、接着剤を試験するためのDIN 53273に従って、上記の試験材料から調製された。接着剤を塗布する前に、ゴム材料は砥粒が40の研削紙で十分にこすられた。接着剤は各面に2度塗布され、この結果、各面には固形分を基準にして約50g/m<sup>2</sup>の接着剤が塗布された。

30秒間蒸発させた後、一方の面上の接着剤のフィルムは輻射熱によつて約80℃の温度まで加熱され（フンク株式会社（Fueck AG）（ミュンヘン）の装置で4秒間）、そして接着剤同士が合わされ、次いで0.4 MPaの圧力を10秒間掛けられた。試

接 着 剤	耐剥離性 N/mm
例3。	4.6
例4。	6.8
比較例	7.1

比較例と比較して、本発明によるイソシアネートで得られる接着剤は、より低い初期強さを有している。このことは、必要な修正をより長い時間に亘つて可能にするので、多くの用途に対して好都合である。

#### 放置された接着剤の耐熱性

30分間の通風の後、接着剤は4秒以内の輻射熱によつて80～85℃の温度まで加熱された。次に、25×25mmの重なり部を形成するように接着片が合わされ、そして試料は0.4 MPaの圧力を10秒間掛けられた。

ASTM 816Dに従って耐熱性を測定するため、各々が室温で9日間放置された試験試料が剪断試験を受けた。この試験では、試料は1/10の負荷を掛けられる。40℃での30分間の加熱後、接着剤が不能になる温度が、1分間当り℃で0.25度

料が接着した後、それらは20℃で9日間放置された。23℃における100mm/分のスピンドル送り速度でのDIN 53273による分離試験によつて測定された耐剥離性は、下表に記入されている。

耐 剥 離 性 N/mm			
試験材料	例3。	例4。	比較例
A	9.6	10.6	7.5
B	7.1	8.3	6.8

本発明によるイソシアネートで得られる接着剤は、比較例のそれよりも大きい強さを有しているということが見出される。

接着直後の接着剤の耐熱性：

接着直後の接着剤の耐熱性が、それらの生成の直後の剥離試験によつて測定された。この試験のために、試験材料Aについての接着剤が、それらの生成後、直ぐに50℃で1時間放置された。耐剥離性が、未だ50℃の温度にある試験試料について、直ぐに測定された。

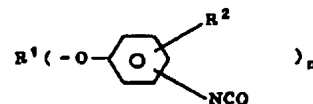
の割合で温度を上昇させることによつて測定される。到達した温度は下表に示されている。

接 着 剤	温 度 ℃
例3。	102
例4。	109
比較例	91

本発明によるイソシアネートを含む接着剤は、耐熱性に関して比較例よりも高い値を示している。

以上、発明の詳細な説明において詳しく説明した本発明を具体的に要約すれば次の通りである。

(1) 式



〔式中、

R<sup>1</sup>は約92～6000の分子量を有するn個のポリヒドロキシ化合物からのヒドロキシ基の除去によつて得られる残基を表し、

R<sup>2</sup>はメチル基又は水素を表し、そして

nは3～8の整数を表す〕を有するイソシアナ

トフェノキシ基を含有する化合物。

(2) 前記分子量が約92~400であり且つ前記nが3~6を表す前記第1項記載の化合物。

(3) 前記R<sup>1</sup>が脂肪族炭化水素基を表す前記第1項記載の化合物。

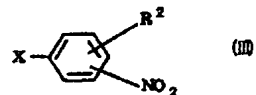
(4) 前記R<sup>2</sup>が水素を表し且つ基R<sup>1</sup>O及びイソシアネート基が互いにオルト位置又はパラ位置にある前記第1項記載の化合物。

(5) 前記第1項記載の化合物の調製方法であつて、

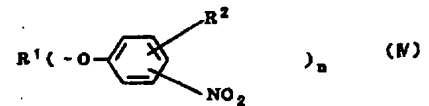
a) 式(II)



に相当するn価のヒドロキシ化合物と、式(III)



に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下で反応させて式(N)



〔これらの式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びnは前記第1項における場合と同じ意味を有し、そしてXはハロゲンを表す〕に相当する、対応するニトロフェノキシ付加物を生成する工程と、

b) 前記ニトロフェノキシ付加物を対応するアミノフェノキシ付加物へと水素化する工程と、

c) 前記アミノフェノキシ化合物を、それをホスゲン又はニツケルカルボニル又は一酸化炭素と反応させることによつて前記化合物Iを生ずるようにな化させる工程と、

からなる方法。

(6) 前記a)が、分離したハロゲン化水素を少なくとも中和するのに十分な量で使用される、粉末状の水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムの存在下で実施される前記第1項記載の方法。

(7) 前記a)が、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はN-メチルピロリドン中で実施される前記第1項記載の方法。

(8) 前記Xが塩素を表す前記第1項記載の方法。

(9) ポリイソシアネートと融合剤との組合せによる接着剤の調製方法において、改良かポリイソシアネートとして前記第1項記載の化合物を使用することからなる方法。

以上のように、説明の目的で本発明を詳細に記載したが、そのような詳細な記載は単に説明のためだけのものであり、特許請求の範囲によつて限定されている場合を除いて、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、当業者によつてそこに変更がなされ得るということが理解されるべきである。

代理人の氏名 川原田 一 穂

第1頁の続き

⑫発 明 者	ヘルムート・ライフ	ドイツ連邦共和国デイー - 5090 レーヴアーケーゼン、パウル・クリー - シュトラーセ 68アイ
⑬発 明 者	ディーテル・ディーテリツヒ	ドイツ連邦共和国デイー - 5090 レーヴアーケーゼン、ハー・テー - フォン・ボエティンゲル - シュトラーセ 16
⑭発 明 者	マンフレッド・ドルハウゼン	ドイツ連邦共和国デイー - 5068 オデンタール、ヘルツォーゲンフェルト 21